

ESPECIACIÓN DEL Pb EN AGUAS DE LAS RÍAS BAJAS GALLEGAS: PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO Y PRIMEROS RESULTADOS

A. Cobelo-García¹, J.M. Fernández Álvarez¹ y R. Prego²

¹ Departamento de Química Analítica e Alimentaria.
Universidade de Vigo. Facultade de Ciencias(CUVI). Lagoas-Marcosende, 36200 Vigo. (España)

² Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC). Eduardo Cabello, 6. 36208 Vigo (España)

KEYWORDS: Lead, speciation, anodic stripping voltammetry, brackish water, ria, Galicia.

INTRODUCCIÓN.

El Pb no es un elemento esencial desde el punto de vista biológico, pero su estudio es importante debido a sus efectos tóxicos [1] resultado de su entrada en los ecosistemas acuáticos principalmente por actividades antropogénicas, cuyo flujo se ha estimado en $1,38 \cdot 10^8$ kg a⁻¹ [2]. La extensa costa gallega con 1720 km. de litoral y abundantes aportes de pequeños ríos [3] es muy sensible a los efectos contaminantes de metales, que como el Pb, son transportados por vía atmosférico-fluvial [4]. La necesidad de medidas en el medio acuático de las cabeceras de las rías se ha comenzado a abordar en trabajos como el presente que supone el primer estudio de especiación de Pb realizado en aguas de las Rías Bajas Gallegas utilizando la voltamperometría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV). Esta es una técnica alternativa y complementaria a los métodos espectroscópicos. Ello es por su sensibilidad inherente y bajos límites de detección, por la precisión de los resultados y por su capacidad de abordar la especiación, a la vez que por su bajo coste y simplicidad de manejo [5,6].

Se presentan a continuación los resultados del estudio de la complejación de Pb por ligandos orgánicos en dichas aguas mediante la aplicación del procedimiento de linealización propuesto por Ruzic [7] y van den Berg [8].

MATERIAL, MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Muestreos: Se tomaron dos muestras de agua en la Ría de Pontevedra y tres en la Ría de Vigo incluyendo una de en su zona más externa - muestra 5, Figura 1- en mayo de 1997. Las muestras fueron almacenadas en botellas de polipropileno y acidificadas a pH 2. Posteriormente, fueron filtradas a través de un filtro de acetato de 0,45 µm.

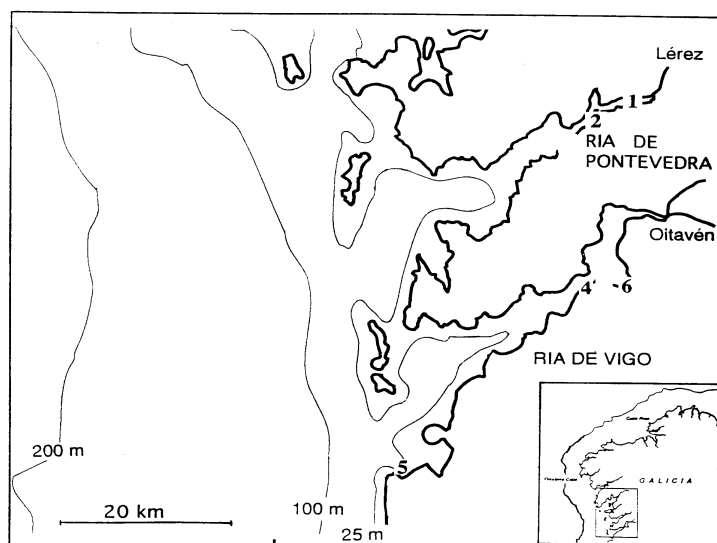


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo.

Destrucción de la materia orgánica: La determinación de la concentración total de Pb requiere la previa destrucción de la materia orgánica que se llevó a cabo mediante oxidación por luz UV utilizando un sistema *in-line* (que acredita mayor eficiencia que los sistemas *batch* [9]), con una lámpara de mercurio de baja presión de 14 W y una espiral de cuarzo de volumen total de 15 mL ya utilizado para la oxidación y determinación de carbono orgánico disuelto en el medio marino [10]. La muestra fue bombeada a través de la espiral de cuarzo mediante una bomba peristáltica.

Determinación voltamperométrica: Las medidas se llevaron a cabo utilizando la técnica DPASV, usando un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.) y un electrodo auxiliar de Pt. El equipo empleado consta de un potenciostato PGSTAT10 de la casa Eco-Chemie y un VA Stand 663 de Metrohm.

El procedimiento de especiación adoptado [11] permite la diferenciación de dos fracciones (ASV-lábil y no lábil), y basa su validez en que bajo condiciones experimentales controladas, la técnica DPASV permite la obtención de la concentración condicional del metal, es decir la fracción lábil, definida como la concentración de metal no complejoado con los ligandos orgánicos.

Una vez elegido el potencial de deposición del metal, se lleva a cabo la valoración de la muestra con el metal en estudio (Pb), obteniendo una curva típica en la que se observan dos tramos, el primero correspondiente a la existencia de ligando libre, y el segundo, lineal, una vez que todo el ligando ha sido saturado por el metal [11, 12]. El número de adiciones realizadas varió entre 7 y 14, según las características de las muestras, asegurando siempre que se alcanzaba la linealidad de la parte final de la valoración. La concentración de metal libre (lábil) presente en la muestra original, y después de cada adición, es calculada como la relación entre la intensidad de pico y la pendiente del tramo lineal de la parte superior de la curva de valoración, es decir la sensibilidad. Esta pendiente del tramo lineal coincide, lógicamente, con la de la muestra digerida en la que no existen ligandos orgánicos. Para asegurar que se alcanza el equilibrio después de cada adición y evitar distorsiones en la gráfica transformada [13], se dejó transcurrir un tiempo apropiado (*vide infra*).

Una vez obtenidas la concentración total de metal y los datos de la valoración, los parámetros **metal lábil**, **metal total**, **concentración de ligando**, **constante condicional de estabilidad** fueron calculados a partir de los procedimientos de linealización expuestos por Ruzic y van den Berg, válidos en la hipótesis de que el Pb y los ligandos orgánicos forman complejos con estequiometría 1:1 [7, 8, 11].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevaron a cabo estudios preliminares para encontrar las condiciones más adecuadas para la destrucción de la materia orgánica. Se tomó la muestra 2 como referencia para tal estudio pues, una vez filtrada, presenta un intenso color amarillento que pudiera ser indicador de un alto contenido en materia orgánica. El tratamiento directo con luz UV de la muestra acidificada precisó de tiempos muy largos de irradiación -de hasta 45 min.-, para liberar todo el Pb unido a la materia orgánica. Sin embargo, en presencia de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno (10 μ L al 30%, Merck, por cada 10 mL de muestra), al cabo de 15 min ya se alcanza la meseta de concentración para el metal, escogiéndose un tiempo de 23 min. para todas las muestras (Figura 2). Debido al alto contenido en Pb de algunas muestras, fue necesario diluir algunas de ellas (utilizando agua ultrapura Mili-Q⁵⁰) para determinar la concentración total, una vez realizada la digestión. La desviación estándar, expresada como covarianza (CV), osciló entre 3 y 6 %.

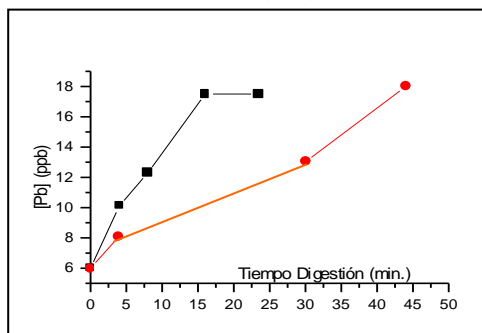


Figura 2. Efecto del tiempo de digestión sobre la concentración de metal libre en presencia (v) y en ausencia de H₂O₂ (λ)

Para asegurar que no se está reduciendo directamente el metal complejoado, se hace necesario el estudio de los pseudopolarogramas [11, 14], que nos permite obtener el mínimo sobrepotencial necesario para alcanzar la meseta de difusión correspondiente a la reducción del metal libre (lábil) evitando, a la vez, la reducción directa del metal complejoado. Los potenciales de deposición y de pico para cada una de las muestras se resumen en la Tabla 1.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7
$E_{\text{pico}} \text{ (V)}$	-0.40	-0.41	-0.42	-0.42	-0.41	-0.42	-0.42
$E_{\text{deposición}} \text{ (V)}^{(1)}$	-0.50	-0.50	-0.50	-0.55	-0.50	-0.55	-0.50

⁽¹⁾Obtenidos a partir de los pseudopolarogramas

Tabla 1. Potenciales de pico y de deposición.

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre adiciones varía de una muestra a otra en función de la cinética de formación del complejo en cada caso. Para las muestras 1 y 5, fue suficiente equilibrar durante un tiempo de 6,5 min., al no observarse variaciones significativas en los parámetros calculados al dejar equilibrar hasta 24 horas, como se indica en la Tabla 2.

Equilibration Time	[L] (nM)	$\log K'$
6.5 min.	39.33	10.50
24 h	39.81	10.63

Tabla 2. Efecto del tiempo de equilibración entre adiciones (muestra 1)

Para la muestra 4, incluso tiempos de 25 min. de equilibración dieron lugar a una curva de valoración que podría presuponer la existencia de dos clases de ligandos [15]. Al realizar la gráfica transformada se obtuvo una línea recta, manifestando la existencia de un sólo ligando. Esto fue confirmado al dejar transcurrir un tiempo de equilibración de 24 h., en cuyo caso se obtuvo una curva típica para la existencia de un único tipo de ligando. En consecuencia, para esta muestra, fue necesario utilizar un tiempo de equilibración de 24 horas.

Sample	$[\text{Pb}]_{\text{Total}} \text{ (nM)}$	$[\text{Pb}]_{\text{labil}} \text{ (nM)}$	$\% \text{Pb}_{\text{Inert}}$	$[\text{L}] \text{ (nM)}$	$\log K'_{\text{cond}}$
1	41.43	2.64	93.63	39.33	10.50
2	90.01	29.13	67.64	60.88	-
3	100.31	36.77	63.34	63.54	-
4	56.68	5.54	90.23	53.16	9.34
5	48.06	1.19	97.52	47.44	10.95
6	77.48	15.93	79.44	61.55	-
7	42.16	4.71	88.83	41.74	9.25

Tabla 3. Resultados de la especiación del Pb en las rías gallegas

Los resultados de los distintos análisis se muestran en la Tabla 3. Como puede observarse, las muestras que presentan mayor contenido en Pb (2, 4 y 6) son las que se encuentran en las partes medias de las rías y los valores encontrados podrían adscribirse a aportes por vertidos industriales. Estas altas concentraciones en las muestras 2 y 6 saturan la capacidad del agua para complejar el Pb, obteniéndose en su valoración una línea recta. Para estos casos, lógicamente, no se puede calcular la constante condicional de formación de los complejos existentes [11]. Las muestras con menor

contenido en Pb son las que se encuentran en los puntos extremos de las rías (inicio y final: 1 y 5), que se corresponden con un menor impacto antropogénico.

Es interesante señalar también que las muestras 1, 4 y 5, aunque no están saturadas, se encuentran muy próximas a alcanzarla, pues su concentración de ligando es prácticamente coincidente con la concentración total de metal. Para estas muestras, que aún no han saturado toda la materia orgánica, el porcentaje de metal inerte -o sea, metal orgánicamente complejoado- es superior al 90%.

Los resultados apuntan hacia un comportamiento en el que el sistema acuático responde a los incrementos de concentración de metal aumentando el contenido en materia orgánica complejante. Esta "generación" de materia orgánica se mostraría limitada por la concentración de Pb total, ya que las muestras 2 y 6, que son precisamente las de mayor contenido en el metal, han saturado la materia orgánica y presentan valores inferiores de Pb inerte. Curiosamente, las muestras 1, 4 y 5, que no han saturado la materia complejante, presentan una concentración de ligando, [L], similares a las respectivas concentraciones de Pb total. En la Figura 3 se observa como la concentración de ligando orgánico se incrementa con la concentración de plomo total, sugiriendo que la producción de ligando sea estimulada por el propio metal. Este comportamiento es similar al recientemente reportado para el cobre [16].

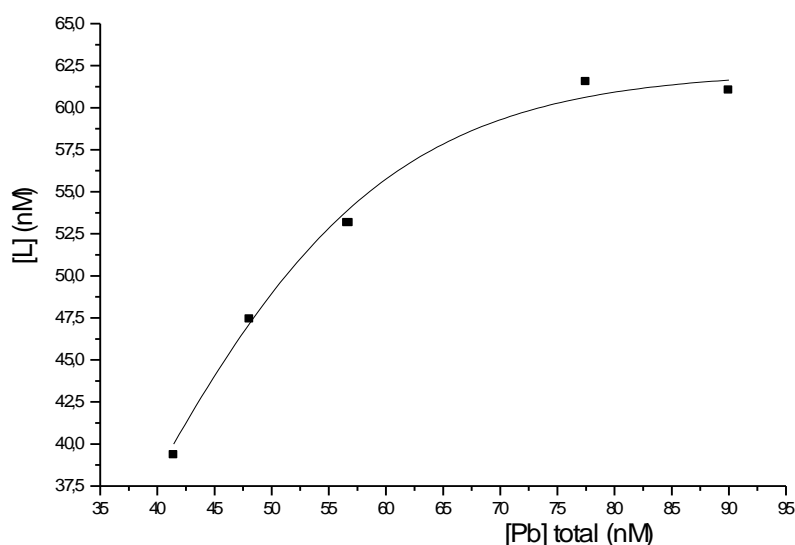


Figura 3. Variación de la concentración de ligandos orgánicos complejantes del Pb con la concentración total de plomo.

La CV en la determinación de Pb lábil fue inferior en todos los casos al 15%. En la determinación de concentración de ligando, la CV no superó el 4%.

REFERENCIAS

- 1 Berg, J., Zapella, M., *J. Ment. Defic. Res.*, 1964, 8, 44.
- 2 Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., *Nature (London)*, 1988, 333, 134.
- 3 Vergara, J., Prego, R. en "*Procesos biogeoquímicos en sistemas costeros hispano-lusos*", pp. 33-40, Prego, R. y Fernández Álvarez, J.M. (Eds.). Servicio de Publicaciones, Diputación de Pontevedra, Pontevedra, 1997.
- 4 Prego, R., Herbello, P., Barciela, M.C. en el presente libro.
- 5 Fernández, J.M., Hayes, P.J., Smyth, M.R., *Analytical Voltammetry* en Wilson & Wilson's (Ed.) "*Comprehensive Analytical Chemistry*", XXVII, Cap. 5, p345., Elsevier, Amsterdam, 1992.
- 6 Bersier, P.M., Howell, J., Bruntlett, C., *Analyst*, 1994, 119, 219.
- 7 Ruzic, I., *Anal. Chim. Acta*, 1982, 140, 99.
- 8 van den Berg, C. M. G., *Mar. Chem.*, 1982, 11, 307.
- 9 Achterberg, E.P., van den Berg, C. M. G., *Anal. Chim. Acta*, 1994, 291, 213.
- 10 Prego, R., Fraga, F., *Inv. Pesq.*, 52, 421-435.
- 11 Scarponi, G., Capodaglio, G., Barbante, C., Cescon, P., en "*Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*", Cap. 11, p363, Wiley-Interscience, 1995.

- 12 Nürnber, H. W., *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, p. 95, Kramer, C. J. M y Duinker, J.C. (Ed.). Martinus Nijhoff / W. Junk Publishers , La Haya, 1984.
- 13 Ruzic, I., Nikolic, S., *Anal. Chim. Acta*, 1982, 140, 331.
- 14 Florence, T. M., *Analyst*, 1986, 111, 489.
- 15 O'Shea, T.A., Mancy, K. H., *Anal. Chem.*, 1976, 48 (11), 1603.
- 16 Leal, M.F.C., Vasconcelos, E.M.T.S.D., van der Berg, C.M.G., *IX Seminario Ibérico de Química Marina*, Universidade de Aveiro, 1998

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el CITMAR dentro del Proyecto MAR96-1824.